

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-298010

(43)Date of publication of application : 10.12.1990

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

(21)Application number : 01-119001

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1989

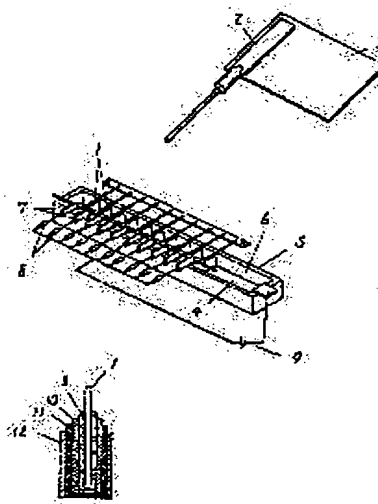
(72)Inventor : KURANUKI KENJI  
OZAKI JUNJI  
AOSHIMA YOICHI  
OBATA YASUHIRO  
TANIGUCHI MASAYUKI

## (54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To effectively form a polymerization film uniformly and in the same duration, to simplify an apparatus and to reduce production costs by a method wherein a solid electrolyte layer of a conductive high polymer is formed, by an electrolytic polymerization operation, on a metal oxide layer formed on an anodic formation film formed on the surface of a plurality of anode bodies.

**CONSTITUTION:** An anode extraction lead wire 2 composed of aluminum is welded to one part of an anode body 1 composed of a foil of aluminum as a valve metal; an anodic formation film is formed; then, a manganese oxide layer 3 is formed on the anodic formation film. A polymerization tank 5 of a structure where a nickel cathode sheet 4 is spread is filled with a polymerization liquid 6 composed of an aqueous solution of pyrrole as a support electrolyte; ten anode bodies 1 where the manganese oxide layer 3 has been formed are arranged in a row and are immersed in the tank; a constant current is made to flow to the individual anode bodies 1; an electrolytic polymerization operation is executed until the whole surface of the anode bodies 1 is covered completely with a conductive high-polymer film of polypyrrole. A solid electrolyte layer 10 is formed. In addition, its surface is coated respectively with a graphite layer 11 and a silver paint layer 12.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-298010

⑨ Int. Cl.<sup>5</sup>  
H 01 G 9/02識別記号  
3 3 1庁内整理番号  
7924-5E

⑭ 公開 平成2年(1990)12月10日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体電解コンデンサの製造方法

⑯ 特 願 平1-119001

⑰ 出 願 平1(1989)5月12日

⑱ 発 明 者	倉 貴 健 司	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	尾 崎 潤 二	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	青 島 洋 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 畑 康 弘	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	谷 口 雅 幸	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 栗野 重幸	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 非金属よりなる複数の隔壁体の表面に陽極化成皮膜を形成する工程と、前記陽極化成皮膜上の陰極を取り出す部分全体に、金属酸化物層を形成する工程と、前記金属酸化物層の上に炭素環式化合物を繰り返し単位とする導電性高分子の固体電解質層を定電流の電解重合により形成する工程と、グラファイト層、銀ペイント層を順次形成する工程とを備えた固体電解コンデンサの製造方法。
- (2) 金属酸化物層はマンガン酸化物を主成分として含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサの製造方法。

形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサの製造方法。

- (4) 炭素環式化合物がピロール、チオフェン、フランのいずれか、またはそれらの誘導体である特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサの製造方法。

- (5) 一つの隔壁体に対して一つ以上の定電流素子を直列に接続する定電流の電解重合において、電流密度の合計を10mA以下とした特許請求の範囲第3項記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は導電性高分子を固体電解質として用いた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 従来の技術

BEST AVAILABLE COPY

よりなる陽極体の表面に形成した陽極化成皮膜上の陰極を取り出す部分全体に、二酸化マンガンなどの金属酸化物を形成し、さらにその上に導電性高分子膜の固体電解質層を形成した構成が知られている。また特開昭63-158829号公報に示されたものは、陽極化成皮膜の絶縁物上に二酸化マンガンなどの金属酸化物の半導体層を形成し、これによって陽極体の表面が導電化されて導電性高分子を電解重合することが可能となるようにしたことが特徴となっている。また特開昭64-32619号公報には、導電体を陽極体に接触あるいは1mm以内の距離に配置して、導電体を陽極として電解重合する方法が示されている。また、電解重合方法としては、陽極体の表面と、モノマーを含有した電解液中の陰極の間に定電圧を印加した状態で重合する、すなわち定電圧重合法が一般的であった。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、このような定電圧重合法では、複数の陽極体の表面に、電解重合で同時に導電性

す部分全体に、金属酸化物層を形成する工程と、前記金属酸化物層の上に複素環式化合物を繰り返し単位とする導電性高分子の固体電解質層を定電流の電解重合により形成する工程と、グラファイト層、銀ペイント層を順次形成する工程とを備えたものである。

作用

上記構成によれば、非金属よりなる複数の陽極体の表面に形成された陽極化成皮膜の上に形成されるマンガン酸化物などの金属酸化物層の上に、ピロール、チオフェン、フランなどの複素環式化合物を繰り返し単位とする導電性高分子の固体電解質層を定電流の電解重合により形成する工程を設けているため、複数の陽極体のそれぞれに強制的に一定電流が流れるように、印加される電圧は変化することになり、その結果、従来のような定電圧重合法の場合のように、陽極体表面へのマンガン酸化物などの金属酸化物形成時の表面状態のばらつきが、陽極体表面に生長する重合膜の生長速度に影響することなくなり、これにより、複

高分子の重合膜を形成する場合、陽極体の表面へのマンガン酸化物などの金属酸化物形成時の表面状態のばらつきにより、陽極体の表面に生長する重合膜の生長速度に差が生じるため、複数の陽極体の表面にそれぞれ均一に同じ時間で重合膜を効果的に形成することはできず、その結果、同一ロットでの歩留まりが低下するという課題があった。また定電流で電解重合する場合には、一極の陽極体に対して、それぞれ一極の定電流電源を接続する必要があるため、複数のコンデンサ素子を同時に作製する場合に、電源がコンデンサ素子の数だけ必要となり、その結果、該値が大がかりになり、製造コストが高くなるという課題があった。

本発明はこのような課題を解決した固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために本発明は、非金属よりなる複数の陽極体の表面に陽極化成皮膜を形成する工程と、前記陽極化成皮膜上の陰極を取り出

数の陽極体にそれぞれ均一に同じ時間で重合膜を効果的に形成することができるため、同一ロットでの歩留まりが向上する。

また定電流の電解重合は定電流素子を使用するため、一つの定電圧電源に定電流素子をそれぞれ並列に接続するだけで個別に定電流を得ることができ、その結果、定電流電源を複数個接続する必要はなくなるため、装置が簡略化され、製造コストを低減することができる。

実施例

以下、本発明の一実施例を添付図面にもとづいて説明する。

第1図は本発明の実施例に使用した陽極体素子の構造を斜視図で示したものである。

まず、塩酸などで電解エッチングされた非金属材料であるアルミニウム箔からなる7mm×10mmの陽極体1の一部に、アルミニウムよりなる陽極引出しリード線2を溶接し、アジピン酸アンモニウム8%の水溶液中で70Vの定電圧化成によって陽極化成皮膜を形成した。

特開平2-298010 (3)

次に、90wt%の酢酸マンガンの水溶液に前記陽極体1を浸漬し、165℃で10分間熱分解して、前記陽極化反応膜上にマンガンの酸化物を形成し、さらに熱分解反応で生成された酸化皮膜欠陥部を修復するために、再びアジピン酸アンモウム3%の化成液中で50Vを印加して再化成を行った。そして陽極体1の表面に形成されたマンガンの酸化物層3のX線回折による結晶構造を解析した結果、大部分は酢酸マンガンの熱分解せずに残存していたが、形成されたマンガンの酸化物は主に $Mn_2O_3$ 、 $MnO$ であることが分かった。

このようにして作製した陽極体素子を第2図に示すような構造の重合装置を用いて、10個同時に導電性高分子の電解重合を行った。すなわち、ポリアセタール樹脂製の容器にニッケル陰極板4を敷き詰めた構造の重合槽5中に、支持電解質としてトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1モル/リットル、ポリアクリル酸0.2wt%、モノマーとしてビロール0.8モル/リットルの水溶液からなる重合液6を満ち、そ

してこの重合液の中にマンガンの酸化物層3を形成した陽極体1を10個一列に並べて浸漬した。そして、この陽極体1の表面のマンガンの酸化物層3に延く接触させるように配置したステンレス電極7は、定電流素子8(石川電子株式会社製定電流ダイオード)をそれぞれ一個ずつステンレス電極7と直列に接続し、かつ定電流素子8同士は並列になるようにして、ニッケル陰極板4との間に定電圧電源9を接続した回路を構成した。

第3図はこの重合装置の回路を示す回路図である。この回路に電源電圧10Vを印加することにより、各陽極体1には定電流が流れ、陽極体1の表面全体にポリビロールの導電性高分子膜が完全に覆いつくすまで電解重合して、固体電解質層10を形成した。

さらに、この導電性高分子膜の固体電解質層10の上に、グラファイト層11、銀ペイント層12をそれぞれ塗布し、かつ乾燥することによって層形成し、さらに銀ペイント層12の上にリード線を半田付けすることにより陽極リード線を

引き出した。

第4図は本発明の実施例の固体電解コンデンサ素子の構造を示す断面図である。

第2図および第3図に示した重合装置の定電流素子8の定格値を、1mA(実施例1)、2mA(実施例2)、5mA(実施例3)、10mA(実施例4)、15mA(実施例5)と5水準の電流値で検討し、それぞれ固体電解コンデンサ素子を作製した。また、定電流素子8を挿入せずに両極間に2Vの定電圧を印加して、定電圧重合で固体電解コンデンサ素子を作製したものを比較例とした。

このようにして形成した固体電解コンデンサ素子を20Vで2時間エージング処理した後、定格電圧の初期特性を測定した。重合に要した時間と固体電解コンデンサの初期特性を第1表に示す。

(以下 表)

第1表 特性値一覧表 (n=100の平均値)

素子特性	重合時間 (min.)	重合時の 歩留まり n=100 (%)	コンデンサ特性		
			Cap (μF)	tand (%)	LC (μH)
実施例1	60	100	6.4	1.3	0.16
実施例2	45	100	6.2	1.4	0.06
実施例3	20	100	6.6	1.8	0.09
実施例4	10	100	5.2	2.1	0.11
実施例5	7	87	2.6	6.6	1.12
比較例	60	76	6.1	1.6	0.05

BEST AVAILABLE COPY

使用したアルミニウム電極槽の電解液中での容量は $0.9 \mu F$ であるため、容量達成率は $41.2\% \sim 91.2\%$ となる。

第1表より明らかなように、定電流素子の定格が $10mA$ 以下の実施例1~4では重合時の歩留まりがいずれの場合も $100\%$ となり、比較例の定電圧重合に比べ、重合時での重合膜被覆不足発生が完全に無くなっていることが分かる。またこの場合には容量達成率も $70.4\%$ 以上であった。また、定電流素子の定格が大きい程度重合時間は短くなる傾向にあるが、容量達成率は低下し、かつ $\tan \delta$ も増大する傾向が認められ、実施例5の $15mA$ では著しく容量達成率が低下する傾向を示した。これは、重合時の電流が大きいと導電性高分子の生長速度が著しく速くなるために、数層な重合膜を生成せず、陽極体1のエッチングピット中に均一に生長しないで、表面をいち早く覆ってしまうために起こっていると推定される。

従って、定電流で重合する場合には $10mA$ 以下の比較的小さな電流で電解重合することが必要

である。

なお、上記実施例ではマンガン酸化物層3の作製に酢酸マンガンを水溶液を使用した例で説明したが、そのほか、硝酸マンガンを水溶液や硫酸マンガンを水溶液などを用いた例でも、同様にマンガン酸化物層3を形成することができる。また導電性高分子のモノマーとしてビロール、支持電解質としてトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等を使用した例で説明したが、モノマーにナフテンやフランまたはその誘導体を、支持電解質としてその他の塩を使用した場合も同様の傾向となる。

#### 発明の効果

上記実施例の説明から明らかなように本発明によれば、複数の陽極体に同時に電解重合により導電性高分子の固体電解質層を形成する場合、重合工程のばらつきがなくなり、その結果、この重合工程での歩留まりが著しく向上するだけでなく、装置の簡略化により製造コストを低減することができるという効果を有するものである。

すなわち、定電流素子による定電流重合工程を設けているため、複数の陽極体のそれぞれに強制的に一定電流が流れるように、印加される電圧は変化することになり、その結果、従来のような定電圧重合法の場合のように、陽極体表面へのマンガン酸化物などの金属酸化物形成時の表面状態のばらつきが、陽極体表面に生長する重合膜の生長速度に影響することなくなり、これにより、複数の陽極体にそれぞれ均一に同じ時間で重合膜を効果的に形成することができる。

また定電流の電解重合は定電流素子を使用するため、一つの定電圧電源に定電流素子をそれぞれ並列に接続するだけで個別に定電流を得ることができ、その結果、定電流電源を複数個接続する必要はなくなるため、装置が簡略化され、製造コストを低減することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例で用いた陽極体の構造を示す斜視図、第2図は本発明の実施例で使用した重合装置の構造を示す斜視図、第3図は第2図

に示した重合装置の回路図、第4図は本発明の実施例の固体電解コンデンサ素子の構成を示す断面図である。

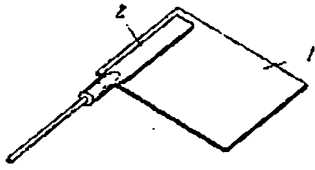
1……陽極体、2……マンガン酸化物層(金属酸化物層)、3……定電流素子、4……定電圧電源、10……固体電解質層、11……グラファイト層、12……銀ペースト層。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 幸 ほか1名

BEST AVAILABLE COPY

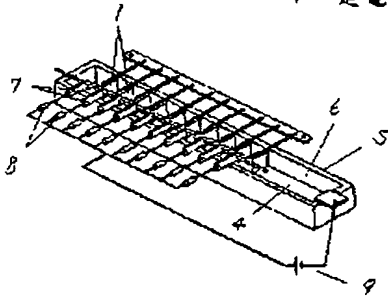
第 1 図

1...陽極棒



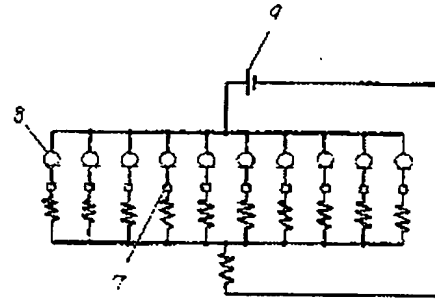
第 2 図

8...定電流素子  
9...定電圧電線



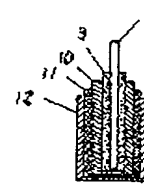
第 3 図

8...定電流素子  
9...定電圧電線



第 4 図

1...陽極棒  
2...マンガン酸化物層  
10...固体電解質層  
11...グラファイト層  
12...銀ペースト層



BEST AVAILABLE COPY